

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-158701

(43)Date of publication of application : 14.07.1987

---

(51)Int.Cl.

C08B 37/04

A61F 13/18

C08F 8/14

---

(21)Application number : 60-297367

(71)Applicant : ASO SEIYAKU KK

(22)Date of filing : 30.12.1985

(72)Inventor : TOMINAGA TOSHIHIKO

---

(54) PRODUCTION OF WATER-ABSORPTIVE POLYMERIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title material excellent in water absorptivity, water absorption, gel strength and safety, and suitable for paper diapers, sanitary articles, etc., by reacting a polymeric compound having a COOH group in a side chain with a polyalcohol by heating.

CONSTITUTION: A water-soluble polycarboxylic acid (salt) (A) of an average degree of polymerization of 1,000W100,000, which is a water-soluble polymeric compound having a COOH group in a side chain such as polyacrylic acid, alginic acid and/or salts thereof, is dissolved in water and 0.01W30pts.wt., per pt.wt. said polymeric compound, polyalcohol (e.g., glycerol or pentaerythritol) is dissolved homogeneously in the above obtained solution. An acid catalyst such as hydrochloric acid or p-toluenesulfonic acid is added to this solution, and the resulting solution is heated to 50W100° C at a reduced pressure in a hermetically sealed vessel to effect the esterification, crosslinking and water- insolubilization of the compound.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-158701

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月14日

C 08 B 37/04

A 61 F 13/18

C 08 F 8/14

3 0 7

MGL

7133-4C

6737-4C

7167-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 吸水性高分子材料の製造方法

⑯ 特 願 昭60-297367

⑰ 出 願 昭60(1985)12月30日

⑱ 発 明 者 富 永 俊 彦 熊本県菊池郡菊陽町津久礼91の1 阿蘇製薬株式会社内

⑲ 出 願 人 阿蘇製薬株式会社 熊本県菊池郡菊陽町津久礼91の1

⑳ 代 理 人 弁理士 江口 俊夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

吸水性高分子材料の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

ポリアクリル酸、アルギン酸及び／又はそれ等の塩類等の水溶性で側鎖にカルボキシル基を持つ高分子化合物と、多価アルコールとを水溶液中において酸触媒と減圧下で50～100℃の加熱により反応させることを特徴とする吸水性高分子材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、紙おむつや生理用品等の吸水機能を必要とするところに使用される吸水性高分子材料の製造方法に関するものである。

(従来技術とその問題点)

従来から使用されているポリアクリル酸系架橋化物の吸水性高分子は、吸水能力が弱く、又、吸水時のゲル強度が弱いために、吸水材料としての利用価値が低いものである。

これに対して、例えば、特公昭53-46199号公報に記載されているように、デンプンなどのモノマーであるアクリル酸、アクリロニトリルなどをグラフト重合させて合成された、デンプン-アクリル酸系、又はデンプン-アクリロニトリル系のグラフト重合体加水分解物が、高吸水性という点において優れている。

しかしながら、これらも、吸水速度という点においては未だ十分満足できる吸水材料とは言えないのが現状である。

又、これらグラフト重合体加水分解物の場合、製造過程において、生成物中のアクリルモノマー残存による毒性という点に問題がある。

本発明はこのような問題点を解消した吸水性高分子材料の製造方法の提供を目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的を達成するために、本発明による吸水性高分子材料の製造方法は、ポリアクリル酸、アルギン酸及び／又はそれ等の塩類等の水溶性で側

鎖にカルボキシ基を持つ高分子化合物と、グリセリン又はペンタエリスリトール等の多価アルコールとを水溶液中において酸触媒と減圧下で50～100℃の加熱によりエステル化させることによって、架橋化、水不溶化したことを特徴とするものであり、毒性のない水溶性で側鎖にカルボキシ基を持つ高分子化合物と多価アルコールを材料とし、従来の吸水性高分子材料に比べて吸水能、吸水速度、ゲル強度及び安全性という点においてほぼ満足できる吸水性高分子材料を得ることができるものである。

本発明に用いられる水溶性ポリカルボン酸、例えば、ポリアクリル酸、アルギン酸及び／又はそれらの塩類は、平均重合度が約1,000～100,000のもの、好ましくは、20,000～70,000のものであれば特に限定されない。

又、多価アルコールの使用量は、一種又は二種以上の混合物を使用する場合でも、水溶性ポリカルボン酸、例えば、ポリアクリル酸、アルギン酸及び／又はそれらの塩類の重量の約0.01倍～30倍、

容器に入れて水浴中、60～100℃に加熱し、約20mmHgの減圧下で脱水留去を最大限に行うか或いは常圧状態で完全に水を除去するために、ポリエチレングリコール#300～400を150℃に加熱し、その溶液中に生成物を投入して脱水留去を最大限に行ってもよい。

減圧状態で脱水留去を最大限に行った後、常圧に戻して生成物にベンゼン20部を加え、気密容器中、約80～100℃で共沸状態とし、さらに生成物中の水分を除去させる。完全にベンゼンが蒸発した後に、生成物を容器より取り出し、アセトンを約50部、中に投入する。このアセトン溶液を濾過することにより、生成物中に残存するグリセリン及び塩酸を抽出し、除去する。

ポリエチレングリコールを用いる場合でも同様に行う。

次に、生成物に水50部を加え、まだ多少生成物中に残留していると思われる塩酸を水酸化ナトリウム溶液で中和する。中和が完全に終了した後、生成物を濾過する。

特に、約0.1～10倍が好適である。

本発明に係る吸水性高分子材料を製造するには、水溶性ポリカルボン酸、例えば、ポリアクリル酸、アルギン酸及び／又はそれらの塩類と、多価アルコール、例えば、グリセリン又はペンタエリスリトールとを水溶液中に均一に溶解させ、この水溶液に酸触媒、例えば、塩酸又はp-トルエンスルホン酸を加え、気密容器中にて減圧状態で水浴中、約60℃～100℃に加熱して反応させればよい。

ここで用いられる触媒は、無機酸又は有機酸を用いることができる。

次に、本発明の実施例を示すが、本発明はこの実施例に制限されるべきものではない。

#### (実施例の説明)

##### 実施例 1

水溶性ポリアクリル酸ナトリウム1重量部（以下、単に部とする）を脱イオン水（以下、単に水と称する）50部中に溶解させ、この溶液中にグリセリン3部を加え、充分均一に溶解させる。

完全に溶解させた後、塩酸0.5部を加え、気密

再度、100～200部の水を生成物に加え、充分に攪拌し、濾過する。

この操作を、2～4回繰り返し、生成物中の塩を除去する。この際、生成物は吸水のため堆積が増大してくる。

十分に洗滌した後に、この吸水した状態の生成物を約90～99%のエタノール又はアセトン中に投入し、生成物中の水分を取り除く。こうして充分に水分を除去した生成物を、エタノール又はアセトン中より取り出し、デシケータ中、減圧下で充分乾燥させることにより吸水性高分子材料を得た。

##### 実施例 2

水溶性ポリアクリル酸1部を水50部中に溶解させ、この水溶液中に、ペンタエリスリトール0.1部を加え、充分均一に溶解させる。完全に溶解させた後、前記実施例1と同様の方法により吸水性高分子材料を得た。

次に、上記の実施例1及び実施例2により得られた吸水性高分子材料と、比較例として市販され

ているポリアクリル酸系吸水性高分子材料（日本触媒製、商品名アクアリックCA-K）とを用いて、吸水能、吸水速度、ゲル強度を調べた。その結果を次に表示する。

	実施例 1	実施例 2	比較例 3
吸水能	×800 ~1000	×1200~1500	×400 ~500
吸水速度	速い	速い	普通
ゲル強度	大きい	大きい	普通

なお、吸水能測定は、濾過法によりメッシュ80号を用い、自重の何倍の吸水量（g：脱イオン水／g：本品）であるかを示す。

これらの結果より、本発明に係る吸水性高分子材料は、優れた吸水能、吸水速度及びゲル強度を有し、かつ安全性の高い吸水性高分子材料であることが明らかである。

（発明の効果）

以上のように、本発明による吸水性高分子材料の製造方法によれば、ポリアクリル酸、アルギン酸及び／又はそれ等の塩類等の水溶性で側鎖にカ

ルボキシル基を持つ高分子化合物と、多価アルコールとを水溶液中において酸触媒と減圧下で50～100℃の加熱により反応させることを特徴とするものであるから、従来の吸水性高分子材料に比べて、吸水能、吸水速度、ゲル強度及び安全性に優れた吸水性高分子材料を得ることができるものである。

特許出願人 阿蘇製薬株式会社

代理人 弁理士 江口 俊 夫